

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3138277 C2

⑤1 Int. Cl. 4:  
A23L 3/34  
C11D 3/48  
A01N 31/02

⑦1 Aktenzeichen: P 31 38 277.0-41  
⑦2 Anmeldetag: 25. 9. 81  
⑦4 Offenlegungstag: 15. 4. 82  
⑦5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 1. 88

DE 3138277 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
28.09.80 JP P133062-80

⑦3 Patentinhaber:  
Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyujo,  
Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦7 Erfinder:

Ueno, Ryuzo, Nishinomiya, Hyogo, JP; Kanayama,  
Tatsuo, Takarazuka, Hyogo, JP; Fujita, Yatsuka;  
Yamamoto, Munemitsu, Nishinomiya, Hyogo, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 27 31 305  
US 42 08 443

⑤4 Flüssiges Bakterizid

DE 3138277 C2

## Patentanspruch

Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungs-  
 5 maschinen oder -geräte mit einem Gehalt an einer organischen Säure in einer Menge von 1,0 bis 96,7% (G/V) und an Phosphorsäure in einer Menge von 1,0 bis 96,7% (G/V), dadurch gekennzeichnet, daß es noch zusätzlich 98,0 bis 2,3% (G/V) Ethanol und als organische Säure Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure, Apfelsäure, Ascorbinsäure und/oder Phytinsäure enthält.

## Beschreibung

10 Die Erfindung betrifft ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungs-  
 maschinen oder -geräte gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

Gegenwärtig wird eine Vielzahl von Nahrungsmitteln in großen Mengen an feststehenden Örtlichkeiten  
 verarbeitet und von dort zu den Verbrauchsplätzen transportiert. Infolgedessen verstreicht ein langer Zeitraum  
 15 während des Transportes der verarbeiteten Nahrungsmittel von den Herstellern bis zu den Verbrauchern und  
 auch bis die Verbraucher die Nahrungsmittel kochen oder essen. Während dieses Zeitraums treten im allgemei-  
 nen verschiedene Probleme auf. Das größte Problem ist das Auftreten einer Nahrungsmittelvergiftung und  
 -fäulnis auf Grund der Infektion durch Mikroorganismen. Große Bemühungen wurden unternommen, um dies  
 zu verhindern.

20 Eine Nahrungsmittelvergiftung oder -fäulnis wird hauptsächlich durch bakterielle Infektion der Rohmaterialien  
 und bakterielle Infektion während der Verarbeitung und des Vertriebes verursacht. In dieser Beziehung  
 wird allgemein angenommen, daß Meerestierpasten, Schinken und Würste ein hohes Ausmaß an Sicherheit  
 besitzen, da sie einer Wärmebehandlung während der Verarbeitung unterliegen. Diese Nahrungsmittel sind  
 jedoch für eine sekundäre Verunreinigung während des Zeitraumes zwischen der Wärmebehandlung und der  
 25 Verpackung anfällig. Um eine Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis dieser Nahrungsmittel zu verhindern, ist es  
 notwendig, die Sekundärverunreinigung zu verhindern.

Salate, chinesische Nahrungsmittel, Hamburger, Fleischkugeln und dgl. gehören zu denjenigen verarbeiteten  
 Nahrungsmitteln, für die sich in letzter Zeit ein großer Bedarf auf dem japanischen Markt zeigte, wobei der  
 Bedarf an Salaten, die rohe pflanzliche Stoffe enthalten, besonders hoch ist. Es ist jedoch bekannt, daß die für  
 30 Salate verwendeten rohen pflanzlichen Stoffe, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Chinakohl, Zwiebeln und Sellerie,  
 häufig stark durch Nahrungsmittel vergiftende Bakterien und Fäulungsbakterien verunreinigt sind. Gegenwärtig  
 werden die pflanzlichen Stoffe infizierenden schädlichen Bakterien durch das Blanchiervorgang bekämpft.  
 Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß es das Eintauchen der pflanzlichen Stoffe in eine bei hoher  
 Temperatur gehaltene Flüssigkeit umfaßt, wobei die Zellen der pflanzlichen Stoffe durch Wärme zerstört  
 35 werden und ihr Geschmack stark beeinträchtigt wird. Untersuchungen wurden andererseits unternommen, um  
 die verunreinigenden Bakterien durch ein Eintauch- oder Sprühverfahren unter Anwendung von Natriumhypochlorit,  
 Essigsäure und dgl. zu entfernen. Da jedoch die Chemikalien in hoher Konzentration verwendet werden  
 müssen, verursachen sie leicht aufdringliche Gerüche und beeinflussen nachteilig den Geschmack der Nahrungs-  
 mittel und die Gesundheit der Verbraucher.

40 Die Vergiftung des menschlichen Körpers, beispielsweise beim Personal und den Köchen in Nahrungsmittel-  
 verarbeitungsbetrieben, von Nahrungsmitteln aus dem Meer, von Kühen, Hühnern, insbesondere gekochten  
 Hühnern, und Hühnereiern durch nahrungsmittelvergiftende Bakterien stellt gleichfalls ein Problem dar. Zur  
 Entfernung dieser Bakterien ist es allgemeine Praxis, das Material mit einer wäßrigen Lösung von Natriumhypochlorit  
 in einer Konzentration von weniger als 200 ppm (als verfügbares Cl) zu behandeln, jedoch ist der Effekt  
 45 dieser Behandlung nicht ausreichend. Wenn das Natriumhypochlorit in einer Konzentration von 200 ppm oder  
 mehr verwendet wird, verbleibt sein Geruch beispielsweise im Hühnerfleisch und dessen Geschmack wird  
 drastisch verschlechtert.

Wasserstoffperoxid hat eine hohe bakterizide Aktivität und wenig schädliche Effekte auf Nahrungsmittel,  
 wenn es in wirksamen Konzentrationen verwendet wird. Da jedoch seine Carcinogenität festgestellt wurde,  
 50 kann es nicht zur Nahrungsmittelbehandlung verwendet werden. Andererseits ist gut bekannt, daß Äthylalkohol  
 im weiten Umfang als medizinisches Desinfektionsmittel auf Grund seiner hohen Sicherheit und starken antimikro-  
 biellen Aktivität verwendet wird. In einigen Nahrungsmittelverarbeitungsfabriken wurden Untersuchungen vorge-  
 nommen, um die bakterizide Aktivität des Äthylalkohols auszunutzen und nahrungsmittelvergiftende und fäulnis-  
 regende Bakterien von Nahrungsmitteln zu töten und seinen Konservierungseffekt durch direktes Aufsprühen von  
 55 Äthylalkohol auf die Nahrungsmittel oder direktes Eintauchen derselben in Äthylalkohol zu erhöhen.

Um einen ausreichenden Effekt mit Äthylalkohol allein zu erhalten, muß die Konzentration des Äthylalkohols  
 mindestens 70% sein. Eine derartig hohe Äthylalkoholkonzentration ergibt einen starken Geruch von Äthylal-  
 kohol und verschlechtert markant den Geschmack der Nahrungsmittel, oder durch den Äthylalkohol werden  
 Proteine degeneriert, so daß die Qualität der Nahrungsmittel verschlechtert wird und eine Verfärbung auftritt.  
 60 Anorganische Säuren, wie Phosphorsäure, haben einen starken Sterilisierungseffekt, jedoch müssen sie für einen  
 ausreichenden Effekt in Konzentrationen von mehr als 30% verwendet werden. Bei wirksamen Konzentrationen  
 verbleibt die Reizung und der der Phosphorsäure eigene saure Geschmack in den Nahrungsmitteln, was  
 nicht akzeptabel ist. Organische Säuren, wie Milchsäure oder Essigsäure, zeigen auch einen Sterilisierungseffekt  
 in hohen Konzentrationen. Auch in diesem Fall verschlechtern die ihnen eigenen Gerüche und ihr sehr saurer  
 65 Geschmack stark den Geschmack der Nahrungsmittel. Hochkonzentrierter Äthylalkohol, anorganische Säuren  
 und organische Säuren sind als Bakterizide für Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen ungeeignet, da sie  
 gleichfalls nachteilig die Arbeitsumgebung auf Grund der ihnen eigenen Gerüche beeinflussen.

Unter diesen Umständen ergaben sich bisher keine wirksamen Mittel für die Entfernung und Tötung schädli-

cher, an Nahrungsmitteln, Nahrungsmittelverarbeitungs-  
maschinen oder -geräten anhaftender Mikroorganismen, trotz der großen Bedeutung dieses Problems in der Nahrungsmittelreinhaltung und der Nahrungsmittelverarbeitung.

Die US-PS 42 08 443 betrifft ein Verfahren zur Hemmung der Fäulnis von Körnern mit hohem Feuchtigkeitsgehalt, bei dem Äthylalkohol in Kombination mit einem Konservierungsmittel verwendet wird. Als Konservierungsmittel sind dort Propionsäure und Sorbinsäure erwähnt. Sorbinsäure ist ein neuerdings unerwünschtes Konservierungsmittel, das nur noch für bestimmte Produkte, z. B. Fisch- und Fleischprodukte, zugelassen ist. Propionsäure ist auf die Verwendung bei Brot und Kuchen beschränkt.

In der DE-OS 27 31 305 sind Präparate, insbesondere zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte, beschrieben. Die Präparate können Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure sowie Propionsäure und Äthanol enthalten. Diese Mineralsäuren beeinträchtigen aber den Geschmack des Nahrungsmittels, und wegen der Propionsäure ergibt sich, wie oben erwähnt, eine weitere Einschränkung der Anwendung des Präparats.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungs-  
maschinen oder -geräte anzugeben, welches den Geschmack und die Qualität von Nahrungsmitteln sowie den Ort der Nahrungsmittelverarbeitung nicht beeinträchtigt, eine sehr niedrige Toxizität und eine hohe Sicherheit aufweist und in vielen Nahrungsmittelbereichen einsetzbar ist.

Diese Aufgabe löst die Erfindung mit einem Bakterizid gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs.

Zusätzlich zu diesen aktiven Bestandteilen kann das Bakterizid gemäß der Erfindung geringe Mengen an Wasser und mehrwertigen Alkoholen, wie Propylenglykol und Glycerin, enthalten. Wenn die Säure oder ihr Salz in Äthylalkohol nicht leicht löslich ist, wird die Zugabe einer geringen Menge Wasser bevorzugt, um ein einheitliches flüssiges Bakterizid zu erhalten.

Das Bakterizid gemäß der Erfindung wird üblicherweise als Lösung in Wasser verwendet. Trotz der Tatsache, daß das Bakterizid die aktiven Bestandteile in sehr niedrigen Konzentrationen enthält, zeigt es bessere bakterizide Effekte als die getrennt verwendeten Einzelbestandteile. Diese wirken also synergistisch zusammen.

Der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise nicht mehr als 4,0.

Das Bakterizid gemäß der Erfindung weist einen Gehalt an Ethanol, einer organischen Säure und Phosphorsäure auf. Die Mengen betragen 98,0% bis 2,3% (G/V) Ethanol, 96,7 bis 1,0% (G/V) der organischen Säure und 96,7 bis 1,0% (G/V) Phosphorsäure. Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wäßrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration an Äthylalkohol 18,6 bis 2,3%, vorzugsweise 14 bis 2,3% (G/V), die Konzentration der organischen Säure 31 bis 1,0% (G/V), vorzugsweise 13,0 bis 1,0% (G/V), und die Konzentration der Phosphorsäure 10 bis 1,0% (G/V) betragen.

Die Anteile und wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten in den vorstehend angegebenen Bakteriziden sind lediglich Beispiele, mittels derer die Sterilisation innerhalb 30 Sekunden bewirkt werden kann. Sie können in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art der zu sterilisierenden Nahrungsmittel, der Kontaktzeit, dem Kontaktverfahren und dgl. geändert werden.

Zur Sterilisierung wird eine wäßrige Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung mit dem Nahrungsmittel oder der Nahrungsmittelverarbeitungs-  
maschine oder dem -gerät kontaktiert.

Beispiele für Nahrungsmittel, die in geeigneter Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sterilisiert werden können, umfassen Nahrungsmittel aus dem Meer und Fleischprodukte, wie Fischpasten, Soßen, Schinken und Speck, pflanzliche Produkte, insbesondere Rohkost, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Zwiebeln, Salat und Sellerie, verschiedene Arten von Nudeln, Spaghetti, Makaroni, Fleisch, Hühner, Hühnerfleisch und halb-getrocknete oder getrocknete Produkte von Nahrungsmitteln aus dem Meer und Fleisch.

Beispiele für Nahrungsmittelverarbeitungs-  
maschinen und -geräte umfassen Kochplatten, Küchenmesser, Nahrungsmittelbehälter, Reinigungstücher und verschiedene in Nahrungsmittelfabriken verwendete Vorrichtungen, wie Rührwerke, Mischer, Homogenisatoren, automatische Schneidgeräte, Förderbehälter und Verpackungen.

Das Aufbringen des Bakterizids kann beispielsweise durch Eintauchen, Aufsprühen und Abwischen erreicht werden.

Da das Bakterizid gemäß der Erfindung eine hohe Bakterizidaktivität bei niedrigen Konzentrationen besitzt, kann die Sterilisierung im allgemeinen erzielt werden, indem die Einwirkungszeit weniger als 30 s beträgt. Ein längeres Kontaktieren verringert den Geschmack und die Qualität der Nahrungsmittel nicht merklich und gibt auch keinen Anlaß zu Sicherheitsproblemen. Schädliche am Personal und den Köchen haftende Bakterien können getötet werden, wenn diese Personen ihre Hände in eine wäßrige Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung tauchen oder ihre Hände mit einer mit der Bakterizidlösung imprägnierten Watte oder Gaze abwischen.

Die Anwendung des Bakterizids gemäß der Erfindung in dieser Weise verhindert eine Nahrungsmittelvergiftung und erhöht die Konservierung der verarbeiteten Nahrungsmittel, wobei ihre Fäulnis während eines langen Zeitraums gehemmt wird.

Das folgende Versuchsbeispiel und die Beispiele erläutern die Erfindung.

Im Beispiel 1 wurden die wirksamen Kombinationen der bakteriziden Komponenten in vitro unter Anwendung von *Escherichia coli* (NIH-JC-2) geprüft. Dieser Mikroorganismus ist das wichtigste Bakterium zur Anzeige einer Nahrungsmittelverschmutzung.

In den Beispielen 2 bis 8 wurden Bakterizide auf Nahrungsmittel angewandt.

Sämtliche Prozentsätze in diesen Beispielen sind in Prozent (Gewicht/Volumen) angegeben.

## Beispiel I

Drei Gemische mit den nachstehenden Zusammensetzungen wurden hergestellt und auf ihre bakterizide Wirksamkeit wie folgt untersucht.

5

## Gemisch A

|    |               |       |
|----|---------------|-------|
|    | Äthylalkohol  | 87,0% |
|    | Milchsäure    | 8,7%  |
| 10 | Phosphorsäure | 4,3%  |
|    | insgesamt     | 100%  |

## Gemisch B

|    |               |       |
|----|---------------|-------|
| 15 | Äthylalkohol  | 61,7% |
|    | Milchsäure    | 37,0% |
|    | Phosphorsäure | 1,3%  |
|    | insgesamt     | 100%  |

## 20 Gemisch C

|    |               |       |
|----|---------------|-------|
|    | Äthylalkohol  | 57,0% |
|    | Milchsäure    | 61,7% |
|    | Phosphorsäure | 1,3%  |
| 25 | insgesamt     | 100%  |

*Escherichia coli* (NIHJ-JC-2) wurde in Gehirn-Herz-Infusionsbrühe (BHI) inokuliert und bei 37°C während 24 Stunden kultiviert. Die Kulturbrühe wurde auf 1/10 mit sterilisierter physiologischer Salzlösung verdünnt. Die erhaltene *Escherichia coli*-Suspension wurde als Probe verwendet.

30 1 ml der Bakteriensuspension wurde jeweils zu 9 ml einer Testlösung gegeben, welche durch Zusatz von physiologischer Salzlösung zu jedem der vorgenannten Gemische A, B und C hergestellt worden war, so daß die in der Tabelle I angegebenen Konzentrationen dieser Gemische eingestellt wurden. Diese Suspension und die Lösung wurden unmittelbar vermischt und bei 20°C gehalten. Nach einer Kontaktzeit von 30 s wurde mittels einer Platinschleife eine Probe aus dem Gemisch in eine frische BHI-Brühe inokuliert und bei 37°C während 48 h  
35 kultiviert. Das Wachstum der Bakterien in der Kulturbrühe wurde mit dem unbewaffneten Auge beobachtet. Falls kein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (–) bewertet, was bedeutet, daß eine vollständige Sterilisierung möglich war, und wenn ein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (+) bewertet, was bedeutet, daß eine Sterilisierung unmöglich war. Die Konzentrationen der  
40 Stoffe, die zur vollständigen Sterilisierung erforderlich waren, wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.

45

50

55

60

65

Tabelle I

| Bakterizid    | Konzentration (%) | Konzentration der Bestandteile in der wäßrigen Lösung (%) |            |               | Kontaktzeit |       |       |        | 5  |
|---------------|-------------------|---|------------|---------------|-------------|-------|-------|--------|----|
|               |                   | Äthylalkohol  | Milchsäure | Phosphorsäure | 30 s        | 1 min | 5 min | 10 min |    |
| Gemisch A     | 10                | 8,70  | 0,87       | 0,43          | -           | -     | -     | -      | 10 |
|               | 7                 | 6,09  | 0,609      | 0,301         | -           | -     | -     | -      |    |
|               | 5                 | 4,35  | 0,435      | 0,215         | +           | +     | +     | -      |    |
|               | 3                 | 2,61  | 0,261      | 0,129         | +           | +     | +     | -      |    |
|               | 1                 | 0,87  | 0,087      | 0,043         | +           | +     | +     | +      |    |
| Gemisch B     | 10                | 6,17  | 3,70       | 0,13          | -           | -     | -     | -      | 15 |
|               | 7                 | 4,32  | 2,59       | 0,091         | -           | -     | -     | -      |    |
|               | 5                 | 3,09  | 1,85       | 0,065         | -           | -     | -     | -      |    |
|               | 3                 | 1,85  | 1,11       | 0,039         | +           | +     | +     | -      |    |
|               | 1                 | 0,617   | 0,370      | 0,013         | +           | +     | +     | +      |    |
| Gemisch C     | 10                | 3,70  | 6,17       | 0,13          | -           | -     | -     | -      | 20 |
|               | 7                 | 2,59  | 4,319      | 0,091         | -           | -     | -     | -      |    |
|               | 5                 | 1,85  | 3,085      | 0,065         | -           | -     | -     | -      |    |
|               | 3                 | 1,11  | 1,851      | 0,039         | +           | +     | +     | -      |    |
|               | 1                 | 0,370   | 0,617      | 0,013         | +           | +     | +     | +      |    |
| Milchsäure    | 20                |   |            |               | +           | +     | +     | +      | 30 |
| Phosphorsäure | 20                |   |            |               | +           | +     | +     | +      |    |
| Äthylalkohol  | 40                |   |            |               | -           | -     | -     | -      |    |
|               | 35                |   |            |               | +           | +     | +     | +      |    |
|               | 30                |   |            |               | +           | +     | +     | +      |    |
|               | 20                |   |            |               | +           | +     | +     | +      | 35 |
| Kein Zusatz   | 0                 |   |            |               | +           | +     | +     | +      |    |

Wie aus Tabelle I ersichtlich, war der Bakterizideffekt am stärksten mit der Mischung C und weniger stark mit der Mischung A, während das Gemisch B dazwischen lag. Jedes der Gemische zeigte einen Bakterizideffekt, wenn die Konzentrationen an Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure weit kleiner waren als die wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten bei Einzelverwendung. Somit ergab sich ein markanter synergistischer Effekt.

## Beispiel 2

Die bakterizide Wirkung der in der Tabelle II aufgeführten Stoffe auf Bakterien an Krabbenschenkelartigem Fischkuchen (Kamaboko-ähnliches Produkt), dessen Infektion durch Coli-Bakterien besonders gut feststellbar ist, wurde untersucht.

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| Gefrorener Alaska-Schellfisch | 1 kg   |
| Salz                          | 30 g   |
| L-Glutaminsäure               | 100 g  |
| Krebsaroma                    | 5 g    |
| Kartoffelstärke               | 50 g   |
| Eiswasser                     | 300 g  |
| Insgesamt                     | 1485 g |

Ein zerschnittenes Fleisch der vorstehenden Zubereitung wurde zu einem Block mit einem Gewicht von etwa 1 kg geformt und an einer Platte befestigt. Das Produkt wurde bei 40°C während 1 h gehalten, und seine Oberfläche wurde mit natürlichem roten Farbstoff gefärbt. Das Produkt wurde bei 90°C während 1 h dampfbehandelt und gekühlt.

Die Platte wurde von dem erhaltenen Produkt entfernt und während 10 s in eine Suspension von Escherichia coli (NIH-JC-2) getaucht, so daß die Bakterien vollständig anhafteten. Der verunreinigte Block wurde dann während 30 s in eine wäßrige Lösung der Gemische A, B und C in den in Tabelle II angegebenen Konzentrationen eingetaucht. Unmittelbar anschließend wurde er entnommen. Die Standardplattenzählung wurde nach einem üblichen Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Standardagar-Kulturmediums durchge-

führt. Die Anzahl der Organismen der Coliform wurde nach dem Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Desoxycholat-Agarkulturmediums ermittelt. Zum Vergleich wurde die Anzahl der Bakterien in der gleichen Weise unmittelbar nach dem Eintauchen des Blocks in die Bakteriensuspension oder nach weiterem Eintauchen in Wasserstoffperoxidlösung oder Äthylalkohollösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß das bakterizide Mittel gemäß der Erfindung eine vollständige Sterilisierung bei einer äußerst niedrigen Konzentration bewirkt, die  $1/10$  bis  $1/14$  der wirksamen Konzentration von Äthylalkohol allein beträgt. Die Konzentration der notwendigen Konzentration des Äthylalkohols in dem Gemisch war weit niedriger und beträgt etwa  $1/11$  bis  $1/34$  der bei alleiniger Verwendung von Äthylalkohol erforderlichen Konzentration. Das gleiche läßt sich hinsichtlich der weiteren Komponenten feststellen. Dies bedeutet, daß die Kombination der Komponenten gemäß der Erfindung einen markanten synergistischen Effekt ergibt und daß deshalb gleichzeitig die üblichen Probleme der Beeinträchtigung der Qualität der Nahrungsmittel, der Arbeitsplätze und die Sicherheit gelöst werden.

Tabelle II

| Bakterizid  | Konzentration des Bakterizids (%) | Konzentrationen (%) |            |               | Nach der Eintauchbehandlung         |   |
|---|-----------------------------------|---------------------|------------|---------------|-------------------------------------|---|
|   |                                   | Äthylalkohol        | Milchsäure | Phosphorsäure | Standard-Platten-zählung (Zellen/g) | Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g) |
| Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien) |                                   |                     |            |               | $9,9 \times 10^4$                   | $1,3 \times 10^3$                             |
| Destilliertes Wasser  |                                   |                     |            |               | $3,0 \times 10^3$                   | $2,1 \times 10^2$                             |
| Wasserstoffperoxid  | 0,05                              |                     |            |               | $2,1 \times 10^3$                   | $1,1 \times 10^2$                             |
| Gemisch A   | 10                                | 8,70                | 0,87       | 0,43          | 0                                   | 0   |
|   | 7                                 | 6,09                | 0,609      | 0,301         | 0                                   | 0   |
|   | 5                                 | 4,35                | 0,435      | 0,215         | $9,2 \times 10^2$                   | $6,3 \times 10$                               |
|   | 3                                 | 2,61                | 0,261      | 0,129         | $2,5 \times 10^3$                   | $1,80 \times 10^2$                            |
| Gemisch B   | 1                                 | 0,87                | 0,087      | 0,043         | $2,7 \times 10^3$                   | $1,90 \times 10^2$                            |
|   | 10                                | 6,17                | 3,70       | 0,13          | 0                                   | 0   |
|   | 7                                 | 4,32                | 2,59       | 0,091         | 0                                   | 0   |
|   | 5                                 | 3,085               | 1,85       | 0,065         | 0                                   | 0   |
| Gemisch C   | 3                                 | 1,851               | 1,11       | 0,039         | $8,1 \times 10^2$                   | $5,2 \times 10$                               |
|   | 1                                 | 0,617               | 0,370      | 0,013         | $2,6 \times 10^3$                   | $2,11 \times 10^2$                            |
|   | 10                                | 3,70                | 6,17       | 0,13          | 0                                   | 0   |
|   | 7                                 | 2,59                | 4,319      | 0,091         | 0                                   | 0   |
| Äthylalkohol  | 5                                 | 1,85                | 3,085      | 0,065         | 0                                   | 0   |
|   | 3                                 | 1,11                | 1,851      | 0,039         | $2,5 \times 10^2$                   | $6,1 \times 10$                               |
|   | 1                                 | 0,370               | 0,617      | 0,013         | $2,7 \times 10^2$                   | $1,75 \times 10^2$                            |
|   | 70                                |                     |            |               | 0                                   | 0   |
|   | 60                                |                     |            |               | $2,5 \times 10^3$                   | $1,5 \times 10^2$                             |

Um den Einfluß des bakteriziden Mittels gemäß der Erfindung auf den Geschmack der Nahrungsmittel zu untersuchen, wurde das in vorstehender Weise hergestellte Pastenprodukt von der Platte entfernt und unmittelbar dann während 30 s in eine wäßrige Lösung jeder der verschiedenen Bakterizide eingetaucht. Es wurde dann einem organoleptischen Test durch zehn Personen auf ungewöhnlichen Geschmack oder ungewöhnlichen Geruch unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Es ist aus Tabelle III ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung keinen Effekt auf den Geschmack von Nahrungsmitteln zeigen, wenn ihre Konzentrationen nicht mehr als 30% betragen. Da eine Konzentration von 30% weit höher als die aus Tabelle II ersichtlichen wirksamen Konzentrationen liegt, ist klar ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung ohne irgendeinen schädlichen Effekt auf den Geschmack der Nahrungsmittel verwendet werden können.

Tabelle III

| Bakterizid           | Konzentration<br>des Bakterizids<br>(%) | Anzahl der Personen, die einen<br>ungewöhnlichen Geschmack oder<br>einen ungewöhnlichen Geruch des<br>Fischproduktes feststellten<br>(insgesamt 10 Personen) |
|----------------------|---|--|
| Destilliertes Wasser | —                                       | 0  |
| Wasserstoffperoxid   | 0,05                                    | 0  |
| Gemisch A            | 40                                      | 4  |
|                      | 30                                      | 0  |
| Gemisch B            | 40                                      | 5  |
|                      | 30                                      | 0  |
| Gemisch C            | 40                                      | 8  |
|                      | 30                                      | 0  |
| Äthylalkohol         | 70                                      | 10   |
|                      | 60                                      | 8  |

## Beispiel 3

In diesem Beispiel wurden die bakteriziden Effekte jeder der in den Tabellen IV und V aufgeführten Stoffe auf Zwiebeln (etwa 100 g) und Gurken (etwa 100 g), deren Infektion durch schädliche Bakterien am stärksten unter den genießbaren pflanzlichen Produkten ist, in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen IV und V aufgeführt.

Die Gurken wurden einem organischen Test in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI enthalten.

Tabelle IV

| Bakterizid  | Konzentration des<br>Bakterizids<br>(%) | Konzentrationen (%) |                 |                    | Nach der Eintauchbehandlung                    |  |
|---|---|---------------------|-----------------|--------------------|--|--|
|   |   | Äthyl-<br>alkohol   | Milch-<br>säure | Phosphor-<br>säure | Standard-<br>platten-<br>zählung<br>(Zellen/g) | Anzahl der<br>Organismen<br>der Coliform<br>(Zellen/g) |
| Nicht-behandelt<br>(unmittelbar nach dem<br>Aufbringen der Bakterien) | —                                       |                     |                 |                    | $5,3 \times 10^6$                              | $1,7 \times 10^4$                                      |
| Blanchierung*)  | —                                       |                     |                 |                    | $2,5 \times 10^2$                              | 0  |
| Destilliertes Wasser  | —                                       |                     |                 |                    | $2,25 \times 10^6$                             | $8,4 \times 10^4$                                      |
| Wasserstoffperoxid  | 0,02                                    |                     |                 |                    | $3,3 \times 10^6$                              | $3,0 \times 10^2$                                      |
| Gemisch A   | 10                                      | 8,70                | 0,87            | 0,43               | 0  | 0  |
|   | 7                                       | 6,09                | 0,609           | 0,301              | $4,4 \times 10^4$                              | 0  |
|   | 5                                       | 4,35                | 0,435           | 0,215              | $2,5 \times 10^6$                              | $6,7 \times 10^3$                                      |
|   | 3                                       | 2,61                | 0,261           | 0,129              | $2,11 \times 10^6$                             | $5,4 \times 10^4$                                      |
|   | 1                                       | 0,87                | 0,087           | 0,043              | $2,80 \times 10^6$                             | $6,9 \times 10^4$                                      |
| Gemisch B   | 10                                      | 6,17                | 3,70            | 0,13               | 0  | 0  |
|   | 7                                       | 4,319               | 2,59            | 0,091              | 0  | 0  |
|   | 5                                       | 3,085               | 1,85            | 0,065              | 0  | 0  |
|   | 3                                       | 1,851               | 1,11            | 0,039              | $2,30 \times 10^3$                             | $5,2 \times 10^3$                                      |
|   | 1                                       | 0,677               | 0,370           | 0,013              | $2,18 \times 10^6$                             | $6,7 \times 10^4$                                      |
| Gemisch C   | 10                                      | 3,70                | 6,17            | 0,13               | 0  | 0  |
|   | 7                                       | 2,59                | 4,319           | 0,091              | 0  | 0  |
|   | 5                                       | 1,85                | 3,085           | 0,065              | 0  | 0  |
|   | 3                                       | 1,11                | 1,851           | 0,039              | $5,1 \times 10^3$                              | $5,9 \times 10^2$                                      |
|   | 1                                       | 0,370               | 0,617           | 0,013              | $2,12 \times 10^6$                             | $8,2 \times 10^4$                                      |
| Äthylalkohol  | 70                                      |                     |                 |                    | $3,8 \times 10^3$                              | $1,3 \times 10^2$                                      |

\*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 s.



Tabelle V

| Bakterizid  | Konzentration des Bakterizids (%) | Konzentrationen (%) |            |               | Nach der Eintauchbehandlung       |   |
|---|-----------------------------------|---------------------|------------|---------------|-----------------------------------|---|
|   |                                   | Äthylalkohol        | Milchsäure | Phosphorsäure | Standardplattenzählung (Zellen/g) | Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g) |
| Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien) |                                   |                     |            |               | $7,9 \times 10^5$                 | $2,4 \times 10^4$                             |
| Blanchierung*)  |                                   |                     |            |               | 0                                 | 0   |
| Destilliertes Wasser  | —                                 |                     |            |               | $1,45 \times 10^3$                | $4,1 \times 10^3$                             |
| Wasserstoffperoxid  | 0,02                              |                     |            |               | $3,9 \times 10^3$                 | $9,2 \times 10^3$                             |
| Gemisch A   | 10                                | 8,70                | 0,87       | 0,43          | 0                                 | 0   |
|   | 7                                 | 6,09                | 0,609      | 0,301         | 0                                 | 0   |
|   | 5                                 | 4,35                | 0,435      | 0,215         | $5,3 \times 10^3$                 | $4,6 \times 10^3$                             |
|   | 3                                 | 2,61                | 0,261      | 0,129         | $8,9 \times 10^4$                 | $3,9 \times 10^3$                             |
|   | 1                                 | 0,87                | 0,087      | 0,043         | $1,29 \times 10^5$                | $4,0 \times 10^3$                             |
| Gemisch B   | 10                                | 6,17                | 3,70       | 0,13          | 0                                 | 0   |
|   | 7                                 | 4,319               | 2,59       | 0,091         | 0                                 | 0   |
|   | 5                                 | 3,085               | 1,85       | 0,065         | 0                                 | 0   |
|   | 3                                 | 1,831               | 1,11       | 0,039         | $6,9 \times 10^3$                 | $2,9 \times 10^3$                             |
|   | 1                                 | 0,617               | 0,370      | 0,013         | $7,2 \times 10^4$                 | $3,8 \times 10^3$                             |
| Gemisch C   | 10                                | 3,70                | 6,17       | 0,13          | 0                                 | 0   |
|   | 7                                 | 2,59                | 4,319      | 0,091         | 0                                 | 0   |
|   | 5                                 | 1,85                | 3,085      | 0,065         | 0                                 | 0   |
|   | 3                                 | 1,11                | 1,851      | 0,039         | $7,3 \times 10^4$                 | $3,7 \times 10^3$                             |
|   | 1                                 | 0,370               | 0,617      | 0,013         | $1,32 \times 10^5$                | $3,7 \times 10^3$                             |
| Äthylalkohol  | 70                                |                     |            |               | $8,8 \times 10^3$                 | $9,0 \times 10^3$                             |

\*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 s.

Tabelle VI

| Bakterizid           | Konzentration (%) | Anzahl der Personen, die einen ungewöhnlichen Geschmack oder ungewöhnlichen Geruch der Gurken feststellten (insgesamt 10 Personen) |
|----------------------|-------------------|--|
| Blanchierung         |                   | 5  |
| Destilliertes Wasser | —                 | 0  |
| Wasserstoffperoxid   | 0,05              | 0  |
| Gemisch A            | 40                | 4  |
|                      | 30                | 0  |
| Gemisch B            | 40                | 6  |
|                      | 30                | 0  |
| Gemisch C            | 40                | 9  |
|                      | 30                | 1  |
|                      | 20                | 0  |
| Äthylalkohol         | 70                | 10   |
|                      | 60                | 9  |

## Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde das in Beispiel 1 beschriebene Gemisch B angewandt, um an pflanzlichen Produkten anhaftende Bakterien zu töten.

- 5 Zu Vierteln geschnittene Gurken und Kohl wurden mit Wasser gewaschen und in die in Tabelle VII aufgeführten Bakterizide eingetaucht. Die Anzahl der Bakterien wurde nach dem üblichen Plattenverdünnungsverfahren in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Tabelle VII

| 10 Pflanzliches Produkt | Bakterizid                              | Konzentration des Bakterizids | Eintauchzeit | Nach der Eintauchbehandlung         |   |
|-------------------------|---|-------------------------------|--------------|-------------------------------------|---|
| 15                      |   | (%)                           | (min)        | Standard-platten-zählung (Zellen/g) | Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g) |
| 20 Gurken*)             | Lediglich mit Wasser gewaschen          |                               |              | $4,0 \times 10^6$                   | $1,56 \times 10^3$                            |
|                         | Gemisch B                               | 2%                            | 10           | $3,9 \times 10^5$                   | 0   |
|                         |   |                               | 20           | $7,2 \times 10^4$                   | 0   |
|                         |   |                               | 30           | $5,4 \times 10^4$                   | 0   |
|                         |   | 1%                            | 30           | $2,4 \times 10^4$                   | 0   |
| 25                      | Natriumhypochlorit (als verfügbares Cl) | 200 ppm                       | 30           | $2,4 \times 10^5$                   | $8,5 \times 10^2$                             |
| 30 Kohl*)               | Lediglich mit Wasser gewaschen          |                               |              | $3,1 \times 10^5$                   | $1,3 \times 10^5$                             |
|                         | Gemisch B                               | 1,0%                          | 30           | $7,9 \times 10^5$                   | 0   |
|                         |   | 0,7%                          | 30           | $3,2 \times 10^2$                   | 0   |
|                         |   | 0,5%                          | 30           | $2,8 \times 10^2$                   | $5,0 \times 10$                               |

- 35 \*) Die Gurke wurde an der Oberfläche geschlitzt; der Kohl war eine Probe, die wahllos aus zahlreichen Kohlköpfen gewählt wurde. Die Anzahl der Bakterien je Gramm wurde unter Anwendung von jeweils 10 g dieser Proben ermittelt.

## Beispiel 5

- 40 Die Wirkung der in Tabelle VIII aufgeführten Bakterizide auf an der Oberfläche von Brathähnchen anhaftende Bakterien wurde untersucht.

Der Test wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, wozu einem Huhn 51 g Fleisch nahe des Flügels entnommen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII aufgeführt und belegen die hohe Qualität der Bakterizide gemäß der Erfindung.

- 45 Wenn der vorstehende Test mit der Ausnahme wiederholt wurde, daß das gesamte Fleisch eines Huhnes verwendet wurde, wurden keine Bakterien (allgemeine Bakterien und Organismen der Coliform) festgestellt, wenn das Gemisch A in einer Menge von 5%, das Gemisch B in einer Menge von 3% und das Gemisch C in einer Menge von 3% verwendet wurden. Bei niedrigeren Konzentrationen als in der Tabelle VIII aufgeführt, wurde eine vollständige Sterilisierung erhalten.

- 50 Durch die gleichen Tests wurde festgestellt, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung in gleicher Weise wirksam für Ochsenfleisch, Schweinefleisch und frische Meerestiere sind.

Tabelle VIII

| Bakterizid  | Konzentration des<br>Bakterizids<br>(%) | Konzentration der Bestandteile |                 |                    | Nach der Eintauchbehandlung   |   |    |
|---|---|--------------------------------|-----------------|--------------------|---|---|----|
|   |   | Äthyl-<br>alkohol              | Milch-<br>säure | Phosphor-<br>säure | Standard-<br>platten-<br>zählung<br>(Zellen/<br>$10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) | Anzahl der<br>Organismen<br>der Coliform<br>(Zellen/<br>$10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) |    |
| Nicht-behandelt<br>(unmittelbar nach dem<br>Aufbringen der Bakterien) | —                                       |                                |                 |                    | $6,3 \times 10^6$   | $3,8 \times 10^4$   | 10 |
| Destilliertes Wasser  | —                                       |                                |                 |                    | $4,2 \times 10^6$   | $3,5 \times 10^4$   | 15 |
| Natriumhypochlorit  | 0,02                                    |                                |                 |                    | $3,7 \times 10^6$   | $3,9 \times 10^4$   |    |
| Gemisch A   | 10                                      | 8,70                           | 0,87            | 0,43               | 0   | 0   |    |
|   | 7                                       | 6,09                           | 0,609           | 0,301              | 0   | 0   |    |
|   | 5                                       | 4,35                           | 0,435           | 0,215              | $3,9 \times 10^5$   | $8,7 \times 10^2$   | 20 |
|   | 3                                       | 2,61                           | 0,261           | 0,129              | $3,8 \times 10^6$   | $2,9 \times 10^4$   |    |
|   | 1                                       | 0,87                           | 0,087           | 0,043              | $4,1 \times 10^6$   | $3,7 \times 10^4$   |    |
| Gemisch B   | 10                                      | 6,17                           | 3,70            | 0,13               | 0   | 0   |    |
|   | 7                                       | 4,319                          | 2,59            | 0,091              | 0   | 0   | 25 |
|   | 5                                       | 3,085                          | 1,85            | 0,065              | 0   | 0   |    |
|   | 3                                       | 1,851                          | 1,11            | 0,039              | $5,1 \times 10^4$   | $7,8 \times 10^2$   |    |
|   | 1                                       | 0,617                          | 0,370           | 0,016              | $3,9 \times 10^6$   | $2,9 \times 10^4$   |    |
| Gemisch C   | 10                                      | 3,70                           | 6,17            | 0,13               | 0   | 0   | 30 |
|   | 7                                       | 2,59                           | 4,319           | 0,091              | 0   | 0   |    |
|   | 5                                       | 1,85                           | 3,085           | 0,065              | 0   | 0   |    |
|   | 3                                       | 1,11                           | 1,851           | 0,039              | $4,8 \times 10^4$   | $6,7 \times 10^2$   |    |
|   | 1                                       | 0,370                          | 0,617           | 0,013              | $3,7 \times 10^6$   | $3,2 \times 10^4$   | 35 |
| Äthylalkohol  | 70                                      |                                |                 |                    | $9,8 \times 10^5$   | $2,9 \times 10^4$   |    |

## Beispiel 6

Die Wirkung der in Tabelle IX aufgeführten Bakterizide wurden mit Hühnereiern getestet.

Escherichia coli wurde auf etwa 67 g Eier in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebracht, und die Eier wurden dann während 30 s in eine wäßrige Lösung des Bakterizids eingetaucht. Dann wurden die Oberflächen der Eier abgewischt und die Standardplattenzählung und die Anzahl der Organismen der Coliform wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX enthalten.

Es ist aus Tabelle IX ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung bei Eiern sehr wirksam sind.

Tabelle IX

| Bakterizid   | Konzentration des<br>Bakterizids<br>(%) | Konzentration der Bestandteile (%) |                 |                    | Nach der Eintauchbehandlung   |   |
|--|---|------------------------------------|-----------------|--------------------|---|---|
|  |   | Äthyl-<br>alkohol                  | Milch-<br>säure | Phosphor-<br>säure | Standard-<br>platten-<br>zählung<br>(Zellen/<br>10 × 10 cm <sup>2</sup> ) | Anzahl der<br>Organismen<br>der Coliform<br>(Zellen/<br>10 × 10 cm <sup>2</sup> ) |
| 10 Nicht behandelt<br>(unmittelbar nach dem<br>Aufbringen der Bakterien) | —                                       |                                    |                 |                    | 5,5 × 10 <sup>4</sup>   | 7,5 × 10 <sup>2</sup>   |
| 15 Destilliertes Wasser  | —                                       |                                    |                 |                    | 2,8 × 10 <sup>4</sup>   | 5,8 × 10 <sup>2</sup>   |
| Natriumhypochlorit   | 0,02                                    |                                    |                 |                    | 8,1 × 10 <sup>3</sup>   | 4,1 × 10 <sup>2</sup>   |
| 20 Gemisch A   | 10                                      | 8,70                               | 0,87            | 0,43               | 0   | 0   |
|  | 7                                       | 6,09                               | 0,609           | 0,301              | 0   | 0   |
|  | 5                                       | 4,35                               | 0,435           | 0,215              | 2,7 × 10 <sup>3</sup>   | 9,8 × 10  |
|  | 3                                       | 2,61                               | 0,261           | 0,129              | 2,5 × 10 <sup>4</sup>   | 5,3 × 10 <sup>2</sup>   |
| 25 Gemisch B   | 1                                       | 0,87                               | 0,087           | 0,043              | 2,5 × 10 <sup>4</sup>   | 5,2 × 10 <sup>2</sup>   |
|  | 10                                      | 6,17                               | 3,70            | 0,13               | 0   | 0   |
|  | 7                                       | 4,319                              | 2,59            | 0,091              | 0   | 0   |
|  | 5                                       | 3,085                              | 1,85            | 0,065              | 0   | 0   |
| 30 Gemisch C   | 3                                       | 1,851                              | 1,11            | 0,039              | 5,1 × 10 <sup>2</sup>   | 9,7 × 10  |
|  | 1                                       | 0,617                              | 0,370           | 0,013              | 3,1 × 10 <sup>4</sup>   | 4,9 × 10 <sup>2</sup>   |
|  | 10                                      | 3,70                               | 6,17            | 0,13               | 0   | 0   |
|  | 7                                       | 2,59                               | 4,319           | 0,091              | 0   | 0   |
| 35   | 5                                       | 1,85                               | 3,085           | 0,065              | 0   | 0   |
|  | 3                                       | 1,11                               | 1,851           | 0,039              | 4,8 × 10 <sup>2</sup>   | 5,8 × 10  |
|  | 1                                       | 0,370                              | 0,617           | 0,013              | 8,0 × 10 <sup>4</sup>   | 4,2 × 10 <sup>2</sup>   |
| Äthylalkohol   | 70                                      |                                    |                 |                    | 3,9 × 10 <sup>3</sup>   | 5,1 × 10  |

## Beispiel 7

40 In diesem Beispiel wurde die Wirksamkeit der in Tabelle X aufgeführten Bakterizide auf an der Oberfläche von Schinken anhaftende Bakterien getestet.

1,5% Salz, 120 ppm Natriumnitrit, 550 ppm Natriumerythorbat und 0,3% Natriumtripolyphosphat wurden einheitlich in etwa 2 kg Fleisch aus dem Schinkenteil eines Hausschweines injiziert. Das Fleisch wurde dann gerieben und geknetet, mit einem Baumwolltuch umwickelt und mit einem Faden verschnürt. Es wurde dann bei 45 40°C während 3 h getrocknet und bei 57°C während 4 h geräuchert, um den Schinken zu bilden. Der Schinken wurde bei 0°C über Nacht gelagert und als Testprobe verwendet.

Eine vorkultivierte Suspension von *Escherichia coli* und *Lactobacillus vulgaricus* wurden in physiologischer Salzlösung zur Herstellung einer Bakteriensuspension suspendiert.

50 Die Schinkenprobe wurde in Blöcke jeweils mit dem Gewicht von etwa 200 g geschnitten. Die Blöcke wurden während 5 s in die Bakteriensuspension eingetaucht, so daß die Bakterien an der Oberfläche der Blöcke anhafteten. Die Blöcke wurden dann in jede der in Tabelle X aufgeführte Bakterizidlösung während eines bestimmten Zeitraumes eingetaucht und dann entnommen. Dann wurde der Oberflächenteil jedes Blockes aseptisch abgeschnitten und homogenisiert. Die Anzahl der Bakterien wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in 55 Tabelle X enthalten.